



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 08 184 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 08 184.3  
㉑ Anmeldetag: 15. 3. 93  
㉒ Offenlegungstag: 22. 9. 94

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 L 63/00**  
C 08 K 5/3492  
C 08 G 59/14  
C 08 G 59/50  
C 08 J 5/24  
C 09 K 21/14  
H 05 K 1/03  
H 01 B 3/40  
// C 08 J 3/24, B 32 B  
27/38, 15/08

DE 43 08 184 A 1

㉔ Anmelder:  
Siemens AG, 80333 München, DE; Hoechst AG,  
65929 Frankfurt, DE

㉕ Vertreter:  
Fuchs, F., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 81541 München

㉖ Teil in: P 43 40 834.6

㉗ Erfinder:  
Gentzkow, Wolfgang von, Dipl.-Chem. Dr., 8524  
Kleinsendelbach, DE; Huber, Jürgen, 8520 Erlangen,  
DE; Kapitza, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 8510 Fürth,  
DE; Rogler, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 8521  
Möhrendorf, DE; Kleiner, Hans-Jerg, Dipl.-Chem.  
Dr., 6242 Kronberg, DE

㉘ Epoxidharzmischungen

- ㉙ Epoxidharzmischungen zur Herstellung von Prepregs und Verbundwerkstoffen, die kostengünstig zugänglich und gut verarbeitbar sind, liefern - ohne den Zusatz von Flamm- schutzmitteln - dann schwerbrennbare Formstoffe mit hoher Glasübergangstemperatur, die gleichzeitig eine verbesserte Interlaminare Haftung und Cu-Haftung aufweisen, wenn sie folgende Komponenten enthalten:
- ein phosphormodifiziertes Epoxidharz mit einem Epoxid- wert von 0,02 bis 1 Mol/100 g, aufgebaut aus Struktureinhei- ten, die sich ableiten
  - (A) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Ep- oxidgruppen pro Molekül und
  - (B) von wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Pyrophosphonsäuren und Phosphonsäurehalbester, und
  - ein aromatisches Polyamin als Härter.

DE 43 08 184 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Epoxidharzmischungen zur Herstellung von Prepregs und Verbundwerkstoffen sowie aus diesen Epoxidharzmischungen hergestellte Prepregs und Verbundwerkstoffe.

5 Verbundwerkstoffe auf der Basis von Epoxidharzen und anorganischen oder organischen Verstärkungsmaterialien haben in vielen Bereichen der Technik und des täglichen Lebens eine hohe Bedeutung erlangt. Gründe dafür sind einerseits die relativ einfache und sichere Verarbeitung der Epoxidharze und andererseits das gute mechanische und chemische Eigenschaftsniveau der gehärteten Epoxidharz-Formstoffe, das eine Anpassung an unterschiedliche Einsatzzwecke und eine vorteilhafte Nutzung der Eigenschaften aller am Verbund beteiligten  
10 Werkstoffe gestattet.

Die Verarbeitung der Epoxidharze zu Verbundwerkstoffen erfolgt vorteilhaft über die Herstellung von Prepregs. Zu diesem Zweck werden anorganische oder organische Verstärkungsmaterialien bzw. Einlagerungskomponenten in Form von Fasern, Vliesen und Geweben oder von Flächenstoffen mit dem Harz getränkt. In den meisten Fällen geschieht dies mit einer Lösung des Harzes in einem leicht verdampf- oder verflüchtigen Lösungsmittel. Die dabei erhaltenen Prepregs dürfen nach diesem Prozeß nicht mehr klebend, aber auch noch  
15 nicht ausgehärtet sein, vielmehr soll sich die Harzmatrix lediglich in einem vorpolymerisierten Zustand befinden. Außerdem müssen die Prepregs ausreichend lagerstabil sein. So wird beispielsweise für die Herstellung von Leiterplatten eine Lagerstabilität von mindestens drei Monaten gefordert. Bei der Weiterverarbeitung zu Verbundwerkstoffen müssen die Prepregs außerdem bei Temperaturerhöhung aufschmelzen und sich mit den Verstärkungsmaterialien bzw. Einlagerungskomponenten sowie mit den für den Verbund vorgesehenen Werkstoffen unter Druck möglichst fest und dauerhaft verbinden, d. h. die vernetzte Epoxidharzmatrix muß eine hohe Grenzflächenhaftung zu den Verstärkungsmaterialien bzw. Einlagerungskomponenten sowie zu den zu verbindenden Materialien, wie metallischen, keramischen, mineralischen und organischen Materialien, ausbilden.

Im gehärteten Zustand wird von den Verbundwerkstoffen generell hohe mechanische und thermische Festigkeit sowie chemische Beständigkeit und Wärmeformbeständigkeit bzw. Alterungsbeständigkeit gefordert. Für  
25 elektrotechnische und elektronische Anwendungen kommt die Forderung nach dauerhaft hohen elektrischen Isolationseigenschaften und für spezielle Einsatzzwecke eine Vielzahl von zusätzlichen Forderungen hinzu. Für den Einsatz als Leiterplattenmaterial sind beispielsweise hohe Dimensionsstabilität über einen weiten Temperaturbereich, gutes Haftvermögen zu Glas und Kupfer, hoher Oberflächenwiderstand, geringer dielektrischer Verlustfaktor, gutes Bearbeitungsverhalten (Stanzbarkeit, Bohrbarkeit), geringe Wasseraufnahme und hohe Korrosionsbeständigkeit erforderlich.

Mit zunehmender Belastung und intensiver Nutzung der Verbundwerkstoffe erhält vor allem die Forderung nach Wärmeformbeständigkeit besonderes Gewicht. Dies bedeutet, daß die Materialien während der Verarbeitung und Nutzung hohen Temperaturen ohne Verformung oder Schädigung des Verbundes, beispielsweise durch Delaminierung, widerstehen müssen. Leiterplatten werden beispielsweise beim Schweißlöten einer Temperatur von 270°C ausgesetzt. Ebenso können beim Schneiden und Bohren örtlich kurzzeitig Temperaturen von über 200°C auftreten. Ein günstiges Verhalten zeigen dabei Materialien mit einer hohen Glasübergangstemperatur  $T_G$ . Liegt diese über den genannten Werten, so ist im gesamten bei der Bearbeitung überstrichenen Temperaturbereich Formstabilität gewährleistet und Schädigungen, wie Verwölbung und Delaminierung, sind weitgehend ausgeschlossen. Das derzeit weltweit für FR4-Lamine im großen Maßstab eingesetzte Epoxidharz weist nach der Härtung eine Glasübergangstemperatur von nur 130°C auf. Dies führt aber zu den beschriebenen Schädigungen und Ausfällen bei der Fertigung. Es besteht daher schon lange der Wunsch, vergleichbar gut verarbeitbare und kostengünstige Materialien mit einer Glasübergangstemperatur von über etwa 180°C zur Verfügung zu haben.

45 Eine weitere Forderung, die in letzter Zeit zunehmende Bedeutung erlangt, ist die Forderung nach Schwerbrennbarkeit. In vielen Bereichen kommt dieser Forderung — wegen der Gefährdung von Menschen und Sachwerten — erste Priorität zu, beispielsweise bei Konstruktionswerkstoffen für den Flugzeug- und Kraftfahrzeugbau und für öffentliche Verkehrsmittel. Bei den elektrotechnischen und insbesondere den elektronischen Anwendungen ist die Schwerbrennbarkeit von Leiterplattenmaterialien — wegen der hohen Werte der darauf montierten elektronischen Bauelemente — unverzichtbar.

50 Zur Beurteilung des Brennverhaltens muß deshalb eine der härtesten Materialprüfnormen bestanden werden, nämlich die V-0-Einstufung nach UL 94V. Bei dieser Prüfung wird ein Prüfkörper vertikal am unteren Rand mit einer definierten Flamme beflammt. Die Summe der Brennzeiten von 10 Prüfungen darf 50 s nicht überschreiten. Diese Forderung ist schwer zu erfüllen, vor allem wenn es, wie in der Elektronik üblich, um dünne Wandstärken geht. Das weltweit im technischen Einsatz für FR4-Lamine befindliche Epoxidharz erfüllt diese Forderungen  
55 nur, weil es, auf das Harz bezogen, ca. 30 bis 40% kernbromierte aromatische Epoxid-Komponenten enthält, d. h. ca. 17 bis 21% Brom. Für andere Einsatzzwecke werden vergleichbar hohe Konzentrationen an Halogenverbindungen eingesetzt und oft noch mit Antimontrioxid als Synergist kombiniert. Die Problematik bei diesen Verbindungen besteht darin, daß sie einerseits zwar als Flammenschutzmittel hervorragend wirksam sind, andererseits aber auch sehr bedenkliche Eigenschaften besitzen. So steht Antimontrioxid auf der Liste der krebserzeugenden Chemikalien, und aromatische Bromverbindungen spalten bei der thermischen Zersetzung nicht nur Bromradikale und Bromwasserstoff ab, die zu starker Korrosion führen, bei der Zersetzung in Gegenwart von Sauerstoff können insbesondere die hochbromierten Aromaten vielmehr auch die hochtoxischen Polybromdibenzofurane und Polybromdibenzodioxine bilden. Erhebliche Schwierigkeiten bereitet desweiteren die Entsorgung von bromhaltigen Altwerkstoffen.

65 Materialien, die der Forderung nach erhöhter Wärmeformbeständigkeit entgegenkommen oder diese sogar erfüllen, sind beispielsweise Formstoffe auf der Basis Bismaleinimid/Triazin (BT) mit einer  $T_G$  von ca. 200°C oder Polyimid (PI) mit einer  $T_G$  von 260 bis 270°C. Neuerdings werden auch BT/Epoxy-Blends mit einer  $T_G$  von

180°C angeboten. Mit diesen Harzsystemen hergestellte Lamine zeigen jedoch ein schlechteres Ver- und Bearbeitungsverhalten als Lamine auf Epoxidharzbasis. So erfordert beispielsweise die Herstellung von Laminen auf Polyimidbasis Preßtemperaturen von ca. 230°C und wesentlich längere Nachhärtezeiten (ca. 8 h) bei Temperaturen von 230°C. Ein weiterer wesentlicher Nachteil dieser Harzsysteme ist ihr 6- bis 10mal höherer Materialpreis.

Ein vergleichsweise kostengünstiges Harzsystem wird erhalten, wenn aromatische und/oder heterocyclische Polyeoxidharze, d. h. Polyglycidylverbindungen, mit aromatischen Polyaminen als Härter kombiniert werden. Derartige Polyamine, die beispielsweise aus der DE-PS 27 43 680 bekannt sind, führen zu besonders wärmeformbeständigen, alterungsstabilen Netzwerkpolymeren. Der EP-PS 0 274 646 ist zu entnehmen, daß bei Verwendung von 1,3,5-Tris(3-amino-4-alkylphenyl)-2,4,6-trioxo-hexahydrotriazinen als Härter Lamine erhalten werden, die Glasübergangstemperaturen bis 245°C aufweisen und sich durch ein gutes Ver- und Bearbeitungsverhalten auszeichnen.

Auch wenn die genannten Harzsysteme ein recht unterschiedliches Brennverhalten aufweisen, gilt für alle der Nachteil, inhärent nicht ausreichend schwerbrennbar zu sein. Zur Erfüllung der für viele Einsatzzwecke unverzichtbaren Forderung, die Brennbarkeitsprüfung nach UL 94V mit der Einstufung V-0 zu bestehen, kann deshalb auf den Einsatz von hochwirksamen bromhaltigen Flammenschutzmitteln nicht verzichtet werden. Dies hat zur Folge, daß einerseits das mit Bromverbindungen verbundene Gefährdungspotential und andererseits eine durch die Bromverbindungen hervorgerufene Verschlechterung des thermisch-mechanischen Eigenschaftsniveaus in Kauf genommen werden muß.

Aus diesen Gründen hat es nicht an Versuchen gefehlt, die bromhaltigen Flammenschutzmittel durch weniger problematische Substanzen zu ersetzen. So wurden beispielsweise Füllstoffe mit Löschgaswirkung, wie Aluminiumoxidhydrate (siehe: "J. Fire and Flammability", Vol. 3 (1972), Seiten 51 ff.), basische Aluminiumcarbonate (siehe: "Plast. Engng.", Vol. 32 (1976), Seiten 41 ff.) und Magnesiumhydroxide (EP-OS 0 243 201), sowie verglasende Füllstoffe, wie Borate (siehe: "Modern Plastics", Vol. 47 (1970), No. 6, Seiten 140 ff.) und Phosphate (US-PS 2 766 139 und 3 398 019), vorgeschlagen. Allen diesen Füllstoffen haftet aber der Nachteil an, daß sie die mechanischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe zum Teil erheblich verschlechtern. Außerdem erfordern sie spezielle, meist aufwendigere Verarbeitungstechniken, da sie zur Sedimentation neigen und die Viskosität des gefüllten Harzsystems erhöhen.

Es ist auch schon die flammhemmende Wirksamkeit von rotem Phosphor beschrieben worden (GB-PS 1 112 139), gegebenenfalls in Kombination mit feinstverteiltem Siliciumdioxid oder Aluminiumoxidhydrat (US-PS 3 373 135). Dabei werden Werkstoffe erhalten, die — wegen der in Gegenwart von Feuchtigkeit entstehenden Phosphorsäure und der damit verbundenen Korrosion — den Einsatz für elektrotechnische und elektronische Zwecke einschränken. Desweiteren wurden bereits organische Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäureester, Phosphonsäureester und Phosphine, als flammhemmende Additive vorgeschlagen (siehe: W.C. Kuryla und A.J. Papa "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 1, Seiten 24 bis 38 und 52 bis 61, Marcel Dekker Inc., New York, 1973). Da diese Verbindungen für ihre "weichmachenden" Eigenschaften bekannt sind und als Weichmacher für Polymere weltweit in großem Maßstab verwendet werden (GB-PS 10 794), ist auch diese Alternative wenig erfolgversprechend.

Zur flammhemmenden Einstellung von Epoxidharzen können auch organische Phosphorverbindungen, wie epoxidgruppenhaltige Phosphorverbindungen, dienen, die im Epoxidharz-Netzwerk verankerbar sind. So sind aus der EP-OS 0 384 940 Epoxidharzmischungen bekannt, die kommerziell erhältliches Epoxidharz, das bereits erwähnte aromatische Polyamin 1,3,5-Tris(3-amino-4-alkylphenyl)-2,4,6-trioxo-hexahydrotriazin und eine epoxidgruppenhaltige Phosphorverbindung auf der Basis von Glycidylphosphat, Glycidylphosphonat oder Glycidylphosphinat enthalten. Mit derartigen Epoxidharzmischungen lassen sich ohne Halogenzusatz schwerbrennbare, nach UL 94V-0 einstuftbare Lamine bzw. Verbundwerkstoffe herstellen, die eine Glasübergangstemperatur von > 200°C aufweisen. Zudem lassen sich diese Epoxidharzmischungen vergleichbar den im Einsatz befindlichen Epoxidharzen verarbeiten.

Es ist allgemein bekannt, daß bei Laminen mit hoher Glasübergangstemperatur, beispielsweise auf Basis von Polyimid- oder BT-Harzen, die interlaminaire Haftung sowie die Cu-Haftung geringer ist als bei den heutzutage überwiegend eingesetzten halogenhaltigen FR4-Laminen; dies gilt auch für die in der EP-OS 0 384 940 beschriebenen Lamine. Ein sehr großer Anteil der derzeit hergestellten Leiterplatten sind sogenannte Multilayer-Leiterplatten (ML). Diese enthalten eine Vielzahl von Leiterebenen, die durch Epoxidharzverbünde gegeneinander distanziert und isoliert sind. Der Trend in der ML-Technik geht nun aber zu einer immer höheren Anzahl von Leiterebenen; so werden heute ML mit mehr als 20 Leiterebenen gefertigt. Da eine zu hohe Gesamtdicke der ML aus technischen Gründen vermieden werden muß, wird der Abstand zwischen den Leiterebenen immer geringer und damit die interlaminaire Haftung und die Cu-Haftung bei ML-Laminen mit hoher Glasübergangstemperatur immer problematischer.

In der Leiterplattentechnik wird die interlaminaire Haftung meist indirekt bestimmt. Ein verbreitet angewendeter Test hierfür ist der Measling-Test, der bei Leiterplatten bestanden werden muß. Dabei wird ein Laminat ohne Kupferkaschierung mit einer Zinnchloridlösung und anschließend mit Wasser bei erhöhter Temperatur behandelt und nachfolgend 20 s in ein 260°C heißes Lötbad getaucht. Das Laminat wird dann visuell auf Delaminierung geprüft. Bei Laminierharzen mit hohen Glasübergangstemperaturen (180°C und höher) wird dieser Test bei den zunehmend dünneren Kernaufbauten, wie sie heute in der ML-Technik verwendet werden, nicht mehr bestanden, weil die interlaminaire Haftung für diese dünnen Lamine nicht ausreichend ist. Weitere Schwierigkeiten aufgrund zu geringer interlaminarer Haftung ergeben sich bei der weiteren Verarbeitung von Elektrolaminen, beispielsweise beim Bohren und Fräsen; deshalb müssen die Bohr- und Fräßgeschwindigkeiten — im Vergleich zu FR4-Material — vermindert werden.

Es besteht daher ein großer Bedarf an Elektrolaminen, die zum einen, wie schon beschrieben, die geforderte

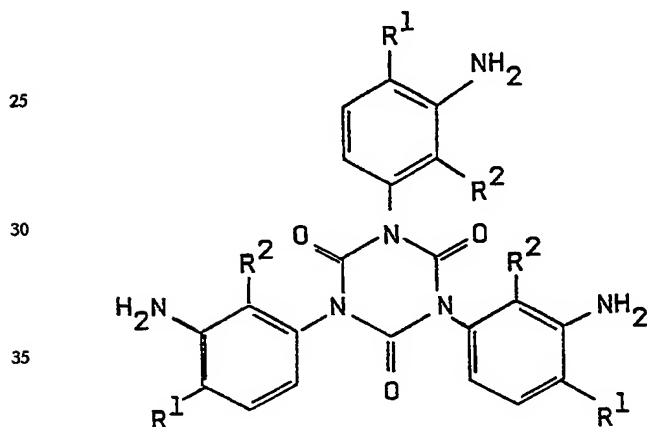
Flammwidrigkeit halogenfrei erreichen und zum anderen eine hohe Glasübergangstemperatur bei gleichzeitig guter interlaminarer Haftung — auch bei extrem dünnen Kernaufbauten — besitzen. Eine Kombination dieser Eigenschaften ist bislang nicht in befriedigender Weise erreicht worden, vor allem nicht für extrem dünne Lamine, wie sie in der ML-Technik eingesetzt werden.

5 Aufgabe der Erfindung ist es, technisch einfache und damit kostengünstig zugängliche Epoxidharzmischungen anzugeben, die vergleichbar den im technischen Einsatz befindlichen Epoxidharzen verarbeitbar und zur Herstellung von Prepregs und Laminaten für die Multilayertechnik geeignet sind, welche ohne Halogenzusatz schwerbrennbare, d. h. nach UL 94V-0 einstuftbare Formstoffe mit einer möglichst hohen Glasübergangstemperatur ( $\geq 180^\circ\text{C}$ ) ergeben und gleichzeitig eine verbesserte, zum Aufbau von ML-Kernen ausreichende interlaminare Haftung und Cu-Haftung aufweisen.

10 Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Epoxidharzmischungen folgende Komponenten enthalten:

- ein phosphormodifiziertes Epoxidharz mit einem Epoxidwert von 0,02 bis 1 mol/100 g, aufgebaut aus  
15 Struktureinheiten, die sich ableiten
  - (A) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und
  - (B) von wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Pyrophosphonsäuren und Phosphonsäurehalbestern, und
- ein aromatisches Polyamin folgender Struktur als Härter:

20



40 wobei an jeder der drei aromatischen Partialstrukturen jeweils einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  H und der andere Alkyl bedeutet.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Epoxidharzmischungen, die ein phosphormodifiziertes Epoxidharz und ein aromatisches Polyamin enthalten. Ferner betrifft die Erfindung phosphormodifizierte Epoxidharze, die  
45 in diesen Epoxidharzmischungen Verwendung finden können.

Dies sind härtbare, phosphormodifizierte Epoxidharze mit einem Epoxidwert von etwa 0,02 bis 1 mol/100 g, vorzugsweise etwa 0,02 bis 0,6 mol/100 g, aufgebaut aus Struktureinheiten, die sich ableiten

- (A) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und
- (B) von Pyrophosphonsäuren und/oder Phosphonsäurehalbestern.

50

Allgemein können diese phosphormodifizierten Epoxidharze einen Epoxidwert von 0 bis etwa 1 mol/100 g besitzen. Vorzugsweise ist im Mittel mindestens eine Epoxidgruppe pro Molekül vorhanden, und insbesondere weisen diese Verbindungen 1 bis 3 Epoxidgruppen auf.

Die durch die Erfindung bereitgestellten phosphormodifizierten Epoxidharze weisen Flammwidrigkeit und eine hohe Lagerstabilität auf; sie erlauben eine Variierung des Phosphorgehaltes, sind einfach und kostengünstig herstellbar und sind vor allem auch zum Einsatz in der Elektronik und Elektrotechnik geeignet, wo hohe Füllstoffgehalte üblich sind. Diese phosphormodifizierten Epoxidharze können deshalb zur Herstellung von Formkörpern, Überzügen und Laminaten (Verbundwerkstoffen) verwendet werden.

Die phosphormodifizierten Epoxidharze werden durch Umsetzung von handelsüblichen Polyepoxidharzen (Polyglycidylharzen) mit folgenden Phosphorverbindungen hergestellt:

- Phosphonsäuren: Phosphonsäuren mit Alkylresten, vorzugsweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder mit Arylresten, insbesondere Benzolphosphonsäure;
- Phosphinsäuren: Dialkylphosphinsäuren, vorzugsweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylarylphosphinsäuren oder Diarylphosphinsäuren;
- Pyrophosphonsäuren: Bevorzugt eingesetzt werden Verbindungen, denen die vorstehend genannten Phosphonsäuren zugrunde liegen; Pyrophosphonsäuren entstehen durch Dehydratisierung von Phosphon-

65

säuren nach bekannten Methoden (siehe dazu: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. XII/1 (1963), Seite 606);

— Phosphonsäurehalbester: Bevorzugt eingesetzt werden Halbesther, d. h. Monoester, der vorstehend genannten Phosphonsäuren mit aliphatischen Alkoholen, insbesondere niedrig siedende aliphatische Alkohole, wie Methanol und Ethanol; Phosphonsäurehalbester können durch partielle Hydrolyse der entsprechenden Phosphonsäurediester, insbesondere mittels Natronlauge (siehe: "J. Organometallic Chem.", Vol. 12 (1960), Seite 459), oder durch partielle Veresterung der freien Phosphonsäuren mit dem entsprechenden Alkohol hergestellt werden.

Zur Herstellung der phosphormodifizierten Epoxidharze können generell sowohl aliphatische als auch aromatische Glycidylverbindungen sowie deren Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether, Polyglycidylether von Phenol/Formaldehyd- und Kresol/Formaldehyd-Novolaken, Diglycidylester von Phthal-, Tetrahydrophthal-, Isophthal- und Terephthalsäure sowie Mischungen aus diesen Epoxidharzen eingesetzt. Weitere verwendbare Polyepoxide sind beispielsweise hydrierte Bisphenol-A- und Bisphenol-F-diglycidylether, Hydantoin-Epoxidharze, Triglycidylisocyanurat, Triglycidyl-p-aminophenol, Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan, Tetraglycidyl-diaminodiphenylether, Tetrakis(4-glycidoxyphenyl)-ethan, Uracil-Epoxidharze, oxazolidinonmodifizierte Epoxidharze und Epoxide, die im "Handbook of Epoxy Resins" von Henry Lee und Kris Neville, McGraw-Hill Book Company 1967, und in der Monographie von Henry Lee "Epoxy Resins", American Chemical Society 1970, beschrieben sind. Das mittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  der Polyepoxidverbindungen beträgt im allgemeinen 150 bis 4000, vorzugsweise 300 bis 1800.

Je nach Wahl des Ausgangsmolverhältnisses Phosphorverbindung : Epoxidharz lassen sich phosphormodifizierte Epoxidharze mit unterschiedlichem Epoxidgehalt und damit unterschiedlichem Phosphorgehalt herstellen. Zur Herstellung von Laminaten werden dabei phosphormodifizierte Epoxidharze mit im Mittel einer Epoxidgruppe pro Molekül eingesetzt, bevorzugt jedoch mit zwei Epoxidgruppen. Allgemein wird das Ausgangsmolverhältnis so gewählt, daß die Umsetzungsprodukte 0,5 bis 13 Masse-% Phosphor enthalten. Vorzugsweise beträgt der Phosphorgehalt 1 bis 8%, insbesondere 2 bis 5%. Der Phosphorgehalt der Epoxidharzmischung insgesamt sollte 0,5 bis 6 Masse-% betragen, vorzugsweise 1 bis 4%.

Die Epoxidharzmischungen nach der Erfindung können zusätzlich ein phosphorfreies aromatisches und/oder heterocyclisches Epoxidharz enthalten; diesem Epoxidharz kann auch ein cycloaliphatisches Epoxidharz zugemischt sein. Im allgemeinen können bis zu 80 Masse-% des phosphormodifizierten Epoxidharzes durch phosphorfreies Epoxidharz ersetzt sein.

Der Zusatz des phosphorfreien Epoxidharzes dient zur Erzielung bestimmter Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Epoxidharzmischungen hergestellten Lamine. Das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten wird bestimmt durch die Forderung nach einer Flammwidrigkeit gemäß UL 94V-0 bei 1,6 mm Schichtstärke. Dies bedeutet, daß die phosphorfreie Komponente nur in einem Maße zugemischt werden darf, daß die Gesamtmischung noch so viel Phosphor enthält, daß die genannte Forderung erfüllt wird. Bei Epoxidharzen mit hohem Phosphorgehalt läßt sich deshalb mehr phosphorfreies Epoxidharz zumischen als bei Epoxidharzen mit niedrigem Phosphorgehalt.

Sowohl als zusätzliches phosphorfreies Polyepoxidharz als auch zur Herstellung der phosphormodifizierten Epoxidharze eignen sich insbesondere folgende Polyglycidylverbindungen: aromatische Polyglycidylether, wie Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether und Bisphenol-S-diglycidylether, Polyglycidylether von Phenol/Formaldehyd- und Kresol/Formaldehyd-Harzen, Resorcindiglycidylether, Tetrakis(p-glycidylphenyl)-ethan, Di- bzw. Polyglycidylester von Phthal-, Isophthal- und Terephthalsäure sowie von Trimellithsäure, N-Glycidylverbindungen von aromatischen Aminen und heterocyclischen Stickstoffbasen, wie N,N-Diglycidylanilin, N,N,O-Triglycidyl-p-aminophenol, Triglycidylisocyanurat und N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis-(p-aminophenyl)-methan, Hydantoin-Epoxidharze und Uracil-Epoxidharze sowie Di- und Polyglycidylverbindungen von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Butandiol, Trimethylolpropan und Polyalkylenglykolen. Desweiteren sind auch oxazolidinonmodifizierte Epoxidharze geeignet. Derartige Verbindungen sind bereits bekannt (siehe: "Angew. Makromol. Chem.", Bd. 44 (1975), Seiten 151 bis 163, sowie US-PS 3 334 110); beispielhaft sei hierfür das Umsetzungsprodukt von Bisphenol-A-diglycidylether mit Diphenylmethandiisocyanat (in Gegenwart eines geeigneten Beschleunigers) genannt. Die Polyepoxidharze können bei der Herstellung des phosphormodifizierten Epoxidharzes einzeln oder im Gemisch vorliegen. Bevorzugt wird als Polyepoxidharz ein epoxidiertes Novolak verwendet.

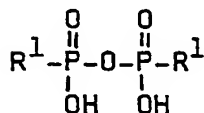
Als Phosphorkomponente werden zur Herstellung der phosphormodifizierten Epoxidharze insbesondere folgende Verbindungen eingesetzt:

- Phosphonsäuren: Methanphosphonsäure, Ethanphosphonsäure, Propanphosphonsäure, Hexanphosphonsäure und Benzolphosphonsäure;
- Phosphinsäuren: Dimethylphosphinsäure, Methylethylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Dipropylphosphinsäure, Ethylphenylphosphinsäure und Diphenylphosphinsäure;
- Pyrophosphonsäuren: Methanpyrophosphonsäure, Propanpyrophosphonsäure und Butanpyrophosphonsäure;
- Phosphonsäurehalbester: Methanphosphonsäuremonomethylester, Propanphosphonsäuremonoethylester und Benzolphosphonsäuremonomethylester.

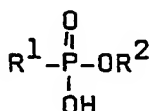
Zur Herstellung der phosphormodifizierten Epoxidharze nach der Erfindung dienen Polyepoxidverbindungen, deren mittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  (Zahlenmittel) im allgemeinen bis zu etwa 9000 beträgt (bestimmt mittels Gelchromatographie; Polystyrolstandard); vorzugsweise liegt  $\bar{M}_n$  zwischen etwa 150 und 4000, insbeson-

dere zwischen etwa 300 und 1800. Die Polyepoxidverbindungen weisen im Mittel 2 bis 6 Epoxidgruppen pro Molekül auf. Vorzugsweise handelt es sich bei den Polyepoxidverbindungen um Polyglycidylether auf der Basis von aromatischen Aminen, von mehrwertigen Phenolen, von Hydrierungsprodukten derartiger Phenole und/oder von Novolaken. Weitere geeignete Polyepoxidverbindungen sind in der gleichzeitig eingereichten deutschen Patentanmeldung Az P 43 08185.1 — "Phosphormodifizierte Epoxidharze, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung" (GR 93 P 8506 DE) beschrieben.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen phosphormodifizierten Epoxidharze dienenden Phosphorverbindungen sind vorzugsweise Pyrophosphonsäuren der Struktur



bzw. Phosphonsäurehalbesten der Struktur



wobei folgendes gilt:

$\text{R}^1$  = Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl, vorzugsweise Phenyl, oder Aralkyl;  
 $\text{R}^2$  = Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen und insbesondere mit 1 oder 2 C-Atomen.

Die Herstellung der phosphormodifizierten Epoxidharze erfolgt in der Weise, daß die Polyepoxidverbindungen mit den Phosphor enthaltenden Säuren vorzugsweise in einem inerten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel oder — bei angepaßter Reaktionsführung — auch in Substanz umgesetzt werden. Die phosphormodifizierten Epoxidharze weisen ein mittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  bis zu 10000 auf; vorzugsweise beträgt  $\bar{M}_n$  200 bis 5000 und insbesondere 400 bis 2000.

Falls Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel eingesetzt werden, so sind diese aprotisch und besitzen vorzugsweise einen polaren Charakter. Beispiele hierfür sind N-Methylpyrrolidon; Dimethylformamid; Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykolmonoether und -diether, Propylenglykolmonoether und -diether sowie Butylenglykolmonoether und -diether, wobei sich die Alkoholkomponente der Mono- bzw. Diether von Monoalkoholen mit einem gegebenenfalls verzweigten Alkylrest von 1 bis 6 Kohlenwasserstoffatomen ableitet; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethylglykolacetat und Methoxypropylacetat; halogenierte Kohlenwasserstoffe; (cyclo)aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol und die verschiedenen Xylole; aromatische Lösungsmittel im Siedebereich von ca. 150 bis 180°C (höhersiedende Mineralölfraktionen, wie Solvesso®). Die Lösungsmittel können dabei einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Die Umsetzungen verlaufen bei -20 bis 130°C, vorzugsweise bei 20 bis 90°C.

Die in den erfindungsgemäßen Epoxidharzmischungen als Härter dienenden aromatischen Polyamine sind zum Teil bereits bekannt. Polyamine der angegebenen Struktur mit  $\text{R}^1$  = Alkyl und  $\text{R}^2$  = H sind in der EP-OS 0 274 646 beschrieben. Sie werden durch Trimerisierung von 2,4-Diisocyanato-alkylbenzolen und nachfolgende Hydrolyse der verbleibenden Isocyanatgruppen hergestellt. Verbindungen mit  $\text{R}^1$  = H und  $\text{R}^2$  = Alkyl werden analog durch Trimerisierung von 2,6-Diisocyanato-alkylbenzolen und nachfolgende Hydrolyse erhalten. Als Härter können in den erfindungsgemäßen Epoxidharzmischungen sowohl Polyamine der beiden vorstehend genannten Arten als auch Gemische dieser Verbindungen verwendet werden. Darüber hinaus können auch Polyamine eingesetzt werden, die durch Trimerisierung von Gemischen aus 2,4- und 2,6-Diisocyanato-alkylbenzolen und nachfolgende Hydrolyse der Trimerisate erhalten werden. Derartige Gemische sind großtechnisch zugänglich und erlauben eine kostengünstige Herstellung der Härterkomponente.

Bei der Hydrolyse der isocyanatgruppenhaltigen Trimerisierungsprodukte kann es auch zu einer Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und Aminogruppen kommen. Dabei werden, als Nebenprodukt der Hydrolysereaktion, heterocyclische Polyamine mit Harnstoffgruppierungen erhalten. Derartige Polyamine können in den erfindungsgemäßen Epoxidharzmischungen ebenfalls als additive Härterkomponente eingesetzt werden, d. h. im Gemisch mit dem eigentlichen Härter zum Einsatz gelangen. Neben dem eigentlichen Härter bzw. neben Härtergemischen der vorstehend genannten Art können in den Epoxidharzmischungen auch aromatische Polyamine anderer Art, wie 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, und/oder andere heterocyclische Polyamine eingesetzt werden. Der Anteil derartiger Polyamine im Härtergemisch beträgt im allgemeinen maximal 30 Masse-%.

Das Äquivalentverhältnis zwischen eingesetzter Epoxid-Funktion und eingesetzter Aminwasserstoff-Funktion kann bei den erfindungsgemäßen Epoxidharzmischungen 1 : 0,5 bis 1 : 1,1 betragen, vorzugsweise beträgt es 1 : 0,7 bis 1 : 0,9.

Die Epoxidharzmischungen nach der Erfindung können auch Beschleuniger enthalten, die bekanntermaßen bei der Härtung von Epoxidharzen eine wichtige Rolle spielen. Üblicherweise werden tertiäre Amine oder Imidazole verwendet. Als Amine eignen sich beispielsweise Tetramethylethyldiamin, Dimethyloctylamin, Dimethylaminoethanol, Dimethylbenzylamin, 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol, N,N'-Tetramethyldiami-

nodiphenylmethan, N,N'-Dimethylpiperazin, N-Methylmorpholin, N-Methylpiperidin, N-Ethylpyrrolidin, 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octan und Chinoline. Geeignete Imidazole sind beispielsweise 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol und 1-(4,6-Diamino-s-triazinyl-2-ethyl)-2-phenylimidazol. Die Beschleuniger werden in einer Konzentration von 0,01 bis 2 Masse-%, vorzugsweise 0,05 bis 1%, eingesetzt, jeweils bezogen auf die Epoxidharzmischung. 5

Zur Prepregherstellung werden die einzelnen Komponenten getrennt oder zusammen in kostengünstigen Lösungsmitteln, wie Aceton, Methylethylketon, Ethylacetat, Methoxyethanol, Dimethylformamid und Toluol, oder in Gemischen derartiger Lösungsmittel gelöst, gegebenenfalls zu einer Lösung vereinigt und auf gängigen Imprägnieranlagen verarbeitet, d. h. zum Tränken von Fasern aus anorganischen oder organischen Materialien, wie Glas, Metall, Mineralien, Kohlenstoff, Aramid, Polyphenylensulfid und Cellulose, sowie von daraus hergestellten Geweben oder Vliesen oder zum Beschichten von Flächenstoffen, wie Folien aus Metallen oder Kunststoffen, eingesetzt. Gegebenenfalls können die Imprägnierlösungen auch weitere, die Flammwidrigkeit verbessernde halogenfreie Zusätze enthalten, die zum Teil homogen gelöst bzw. dispergiert sein können. Derartige Zusätze können beispielsweise Melamincyanurate, Melaminphosphate, pulverisiertes Polyetherimid, Polyethersulfon und Polyimid sein. 10 15

Zur Herstellung von Prepregs für die Leiterplattentechnik wird überwiegend Glasgewebe eingesetzt. Für Multilayer-Leiterplatten werden insbesondere Prepregs aus Glasgewebetypen mit einem Flächengewicht von 25 bis 200 g/m<sup>2</sup> eingesetzt. Mit Imprägnierlösungen der vorstehend genannten Art lassen sich auch Prepregs mit geringen Flächengewichten anforderungsgemäß herstellen. Die imprägnierten oder beschichteten Verstärkungsmaterialien bzw. Einlagerungskomponenten werden bei erhöhter Temperatur getrocknet, wobei einerseits das Lösungsmittel entfernt wird und andererseits eine Vorpolymerisation des Imprägnierharzes erfolgt. Insgesamt ergibt sich auf diese Weise ein außerordentlich günstiges Verhältnis von Aufwand zu erzielbaren Eigenschaften. 20

Die erhaltenen Beschichtungen und Prepregs sind nichtklebend und bei Raumtemperatur für die Dauer von drei Monaten und mehr lagerstabil, d. h. sie weisen eine ausreichende Lagerstabilität auf. Sie lassen sich bei Temperaturen bis 220°C zu Verbundwerkstoffen verpressen, die sich durch hohe Glasübergangstemperaturen von  $\geq 180^\circ\text{C}$  und durch inhärente Schwerbrennbarkeit auszeichnen. Werden als Einlagerungsmaterial beispielsweise Glasgewebe mit einem Masseanteil von 60 bis 62%, bezogen auf das Laminat, verwendet, so wird die Brennprüfung nach UL 94V — ohne Zusatz von Halogenverbindungen oder sonstigen flammhemmenden Zusatzstoffen, selbst bei Prüfkörpern mit einer Wandstärke von 1,6 mm oder sogar von 0,8 mm — mit einer sicheren V-0-Einstufung bestanden. Dabei erweist es sich als besonders vorteilhaft, daß keine korrosiven oder besonders toxischen Spaltprodukte gebildet werden und die Rauchentwicklung, im Vergleich zu anderen Polymerwerkstoffen, insbesondere zu bromhaltigen Epoxidharzformstoffen, stark vermindert ist. 25 30

Die ausgehärteten Verbundwerkstoffe zeichnen sich ferner durch einen über einen weiten Temperaturbereich konstant kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie durch hohe Chemikalienbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, geringe Wasseraufnahme und sehr gute elektrische Eigenschaftswerte aus. Die Haftung zu den verstärkenden und zu verbindenden Materialien ist ausgezeichnet. Bei Verwendung von Verstärkungsmaterialien der genannten Art werden Prepregs für mechanisch hoch beanspruchbare Konstruktionswerkstoffe erhalten. Diese Konstruktionswerkstoffe eignen sich beispielsweise für Anwendungen im Maschinenbau, im Fahrzeugbau, in der Flugtechnik und in der Elektrotechnik, beispielsweise in Form von Prepregs für die Leiterplattenherstellung, insbesondere auch zur Herstellung von Multilayer-Schaltungen. 35 40

Von besonderem Vorteil für die Verwendung als Leiterplattenmaterial ist die hohe Haftfestigkeit von Leiterbahnen aus Kupfer, die hohe Delaminierfestigkeit und eine ausgezeichnete Bearbeitbarkeit, die sich beispielsweise beim Bohren von Durchkontaktierungslöchern darin zeigt, daß einwandfreie Bohrungen bei geringem Bohrerverschleiß erhalten werden. Damit können Materialien, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Epoxidharzmischungen hergestellt werden, insbesondere mehrlagige Leiterplatten, in denen dünne Kerne mit weniger/gleich 100 µm Dicke zum Einsatz kommen, sicherer bzw. kostengünstiger gefertigt werden. 45

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden. 50

#### Beispiel 1

##### Herstellung eines phosphinsäuremodifizierten Epoxidharzes

400 Masseteile eines epoxidierten Novolaks (Epoxidwert: 0,56 mol/100 g, mittlere Funktionalität: 3,6), gelöst in 170 Masseteilen Methylethylketon, werden mit 50 Masseteilen Methylethylphosphinsäure versetzt. Die Lösung wird 60 min bei einer Ölbadtemperatur von 100°C unter Rückfluß gerührt. Das Umsetzungsprodukt weist einen Epoxidwert von 0,40 mol/100 g auf; nach einer Lagerzeit von 96 h liegt der Epoxidwert bei 0,39 mol/100 g. Der Phosphorgehalt des Umsetzungsproduktes beträgt 3,2%. 55

#### Beispiel 2

##### Herstellung eines phosphonsäuremodifizierten Epoxidharzes

400 Masseteile eines Bisphenol-F-diglycidylethers (Epoxidwert: 0,61 mol/100 g), gelöst in 250 Masseteilen Methylethylketon, werden mit 38 Masseteilen Methanphosphonsäure versetzt. Die Lösung wird 60 min bei einer Ölbadtemperatur von 100°C unter Rückfluß gerührt. Das Umsetzungsprodukt weist einen Epoxidwert von 0,38 mol/100 g auf; nach einer Lagerzeit von 96 h liegt der Epoxidwert bei 0,37 mol/100 g. Der Phosphorgehalt des 60 65



Umsetzungsproduktes beträgt 3,8%.

### Beispiel 3

#### 5 Herstellung von Prepregs mittels eines phosphinsäuremodifizierten Epoxidharzes

Eine Lösung von 75 Masseteilen des nach Beispiel 1 hergestellten Umsetzungsproduktes (Epoxidwert: 0,40 mol/100 g) in Methylethylketon wird mit einer Lösung von 25 Masseteilen eines Polyamins, das durch Trimerisierung einer 4 : 1-Mischung aus Toluol-2,4-diisocyanat und Toluol-2,6-diisocyanat und nachfolgende Hydrolyse (zu einem Produkt mit einem  $\text{NH}_2$ -Wert von 9,35%) hergestellt wurde, in 50 Masseteilen Methylethylketon und 8 Masseteilen Dimethylformamid versetzt. Mit der dabei erhaltenen Lösung werden Glasgewebe (Flächengewicht: 106 g/m<sup>2</sup>) mittels einer Laborimprägnieranlage kontinuierlich imprägniert und in einer Vertikaltrockenanlage bei Temperaturen von 50 bis 160°C getrocknet. Derart hergestellte Prepregs sind klebfrei und bei Raumtemperatur (bei maximal 21°C und maximal 50% relativer Luftfeuchte) lagerstabil. Zur Charakterisierung der Prepregs wird die Restfeuchte und die Restgelierzeit bestimmt. Der Restgehalt an Lösungsmittel ergibt sich dabei zu 0,2%, die Restgelierzeit bei 170°C beträgt 56 s.

### Beispiel 4

#### 20 Herstellung von Prepregs mittels eines phosphonsäuremodifizierten Epoxidharzes

Eine Lösung von 76 Masseteilen des nach Beispiel 2 hergestellten Umsetzungsproduktes (Epoxidwert: 0,38 mol/100 g) in Methylethylketon wird mit einer Lösung von 24 Masseteilen eines entsprechend Beispiel 3 hergestellten Polyamins ( $\text{NH}_2$ -Wert: 9,35%) in 52 Masseteilen Methylethylketon und 8 Masseteilen Dimethylformamid versetzt. Die dabei erhaltene Lösung wird, wie in Beispiel 3 beschrieben, zu Prepregs verarbeitet. Die Prepregs sind nach der Trocknung klebfrei und bei Raumtemperatur (bei maximal 21°C und maximal 50% relativer Luftfeuchte) mehr als drei Monate lagerstabil. Der Restgehalt an Lösungsmittel liegt bei 0,2%, die Restgelierzeit bei 170°C beträgt 43 s.

### 30 Beispiel 5

#### Herstellung und Prüfung von Laminaten

Je 13 der entsprechend Beispiel 3 bzw. 4 hergestellten Prepregs (Glasgewebetyp 2116, Flächengewicht: 106 g/m<sup>2</sup>) werden in einer Presse bei 175°C und 65 bar verpreßt. Die 1,5 bis 1,6 mm dicken Laminaten werden nach 40 min aus der Presse entfernt und anschließend 2 h bei 200°C nachgetempert. An den auf diese Weise erhaltenen Körpern wird mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMTA) die Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) und die Brennbarkeit nach UL 94V geprüft. Die dabei erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### 40 Tabelle 1

Beispiel Nr.	3	4
Meßwerte:		
$T_G$ (°C)	185	192
mittlere Brenndauer nach UL 94V (s)	3,7	3,9
Einstufung	V-0	V-0

### Beispiel 6

#### Herstellung und Prüfung von Multilayer-Kernen

Entsprechend Beispiel 3 bzw. 4 hergestellte Prepregs (Glasgewebetyp 2116, Flächengewicht: 106 g/m<sup>2</sup>) werden zu Laminaten verpreßt, die aus zwei Lagen Prepregs, beidseitig kaschiert mit einer 35 µm Cu-Folie, aufgebaut sind (Preßparameter: 175°C, 60 bis 65 bar, 40 min), und dann wird 2 h bei 200°C nachgetempert. An den 0,30 bis 0,33 mm dicken Laminaten wird das Haftvermögen der Kupferfolie, der Measling-Test, die Lötbadbeständigkeit und die interlaminare Haftung bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte sind Tabelle 2 zu entnehmen.



Tabelle 2

Beispiel Nr.	3	4	5
Meßwerte:			
Haftvermögen der Cu-Folie bei RT (N/mm)	1,6	1,6	
Measling-Test (LT26)	+	+	
Interlaminare Haftung (N/mm)	1,13	1,05	10
Lötlbadbeständigkeit bei 260°C/60 s	+	+	

Die an den Laminaten durchgeführten Tests verlaufen folgendermaßen:

— Wärmebeständigkeit auf dem Lötlbad

Die Prüfung erfolgt nach DIN IEC 249 Teil 1, Abschnitt 3.7, unter Verwendung eines Lötlbades nach Abschnitt 3.7.2.3. Es sind Probekörper der Größe 25 mm × 100 mm zu verwenden, die mit der Kupferseite auf das Lötlbad gelegt werden. Es darf keine Delaminierung sowie keine Bildung von Measlings, Flecken oder Blasen unter der Kaschierung auftreten.

— Haftvermögen der Kupferkaschierung

Ein 25 mm breiter und 100 mm langer Streifen der Kupferfolie wird auf 20 mm Länge vom Glashartgewebe gelöst und mittels einer geeigneten Vorrichtung mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 mm/min senkrecht abgezogen. Gemessen wird die hierzu erforderliche Kraft F (N).

— Prüfung der interlaminaren Haftung

Ein 25 mm breiter und 100 mm langer Streifen der obersten Glashartgewebelage wird auf 20 mm Länge von der nächsten darunterliegenden Glashartgewebelage gelöst und mittels einer geeigneten Vorrichtung mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 mm/min senkrecht abgezogen. Gemessen wird die hierzu erforderliche Kraft F (N).

— Measling-Test

Die Prüfung erfolgt an Probekörpern der Größe 20 mm × 100 mm ohne Kupferkaschierung. Die Probekörper werden 3 min in eine 65°C heiße LT26-Lösung (Zusammensetzung: 850 ml entionisiertes H<sub>2</sub>O, 50 ml HCl p.a., 100 g SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, 50 g Thioharnstoff) getaucht, mit fließendem Wasser abgespült und anschließend 20 min in kochendes Wasser gelegt. Nach dem Lufttrocknen der Probe (2 bis 3 min) wird diese 10 s in ein 260°C heißes Lötlbad getaucht. Das Laminat darf dabei nicht delaminieren.

#### Beispiel 7

##### Herstellung phosphonsäuremodifizierter Epoxidharze

Durch Umsetzung eines epoxidierten Novolaks (Epoxidwert: 0,56 mol/100 g, mittlere Funktionalität: 3,6), gelöst in Methylethylketon, mit Phosphonsäurederivaten werden phosphonsäuremodifizierte Epoxidharze hergestellt. Die Lösungen werden dabei 90 min bei einer Ölbadtemperatur von 100°C unter Rückfluß gerührt.

Zusammensetzung der Lösungen:

- 1) 440 MT Novolak, 170 MT Methylethylketon und 60 MT Propanpyrophosphonsäure;
- 2) 400 MT Novolak, 170 MT Methylethylketon und 70 MT Propanphosphonsäuremonomethylester;
- 3) 400 MT Novolak, 156 MT Methylethylketon und 56 MT Methanphosphonsäuremonomethylester.

Eigenschaften der Umsetzungsprodukte Nr. 1, 2 und 3:

- 1) Epoxidwert (nach 0 h bzw. 96 h): 0,35 / 0,34 mol/100 g, Phosphorgehalt 3,3%;
- 2) Epoxidwert (nach 0 h bzw. 96 h): 0,36 / 0,34 mol/100 g, Phosphorgehalt 3,4%;
- 3) Epoxidwert (nach 0 h bzw. 96 h): 0,38 / 0,37 mol/100 g, Phosphorgehalt 3,4%.

#### Beispiel 8

##### Herstellung von Prepregs

Die Umsetzungsprodukte nach Beispiel 7 werden entsprechend Beispiel 3 mit einer Lösung des Polyamins (NH<sub>2</sub>-Wert: 9,35%) in einem Gemisch von Methylethylketon (MEK) und Dimethylformamid (DMF) und zusätzlich noch mit 2-Methylimidazol versetzt. Die Herstellung der Prepregs erfolgt in entsprechender Weise, wobei Glasgewebe mit einem Flächengewicht von 197 g/m<sup>2</sup> verwendet werden; die Trocknung erfolgt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Prepregs sind klebfrei und bei Raumtemperatur lagerstabil.

Zusammensetzung der Imprägnierharzlösungen:

- 1) 375 MT Umsetzungsprodukt Nr. 1, 65 MT Polyamin, 100 MT MEK, 25 MT DMF und 0,7 MT 2-Methylimidazol;  
 2) 385 MT Umsetzungsprodukt Nr. 2, 65 MT Polyamin, 90 MT MEK, 25 MT DMF und 0,7 MT 2-Methylimidazol;  
 3) 380 MT Umsetzungsprodukt Nr. 3, 65 MT Polyamin, 90 MT MEK, 25 MT DMF und 0,7 MT 2-Methylimidazol.

## Eigenschaften der Prepregs

Umsetzungsprodukt Nr.	1	2	3
Meßwerte:			
Restgehalt an Lösungsmittel (%):	0,1	0,3	0,4
Restgelierzeit bei 170°C (s) :	40	75	109

## Beispiel 9

## Herstellung und Prüfung von Laminaten

Je 8 der entsprechend Beispiel 8 hergestellten Prepregs (Glasgewebetyp 7628, Flächengewicht: 197 g/m<sup>2</sup>) werden in einer Presse bei 175°C und 50 bar verpreßt. Die dabei erhaltenen 1,5 bis 1,6 mm dicken Lamine werden entsprechend Beispiel 5 weiterbehandelt und anschließend geprüft. Dabei ergibt sich folgendes.

Umsetzungsprodukt Nr.	1	2	3
Meßwerte:			
T <sub>G</sub> (°C)	182	180	190
mittlere Brenndauer nach UL 94V (s)	4,6	4,7	3,6
Einstufung	V-0	V-0	V-0

## Beispiel 10

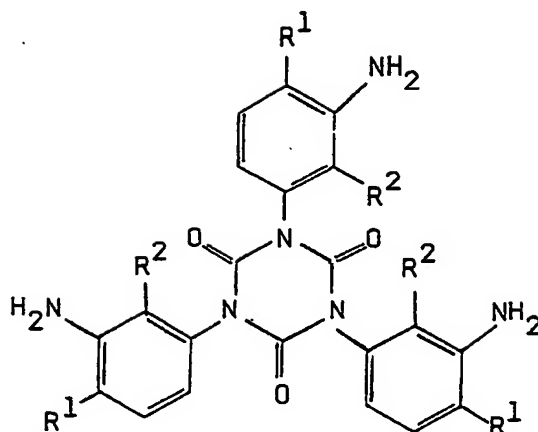
## Herstellung und Prüfung von Multilayer-Kernen

Entsprechend Beispiel 8 hergestellte Prepregs (Glasgewebetyp 7628, Flächengewicht: 197 g/m<sup>2</sup>) werden entsprechend Beispiel 6 verpreßt und nachgetempert. An den dabei erhaltenen 0,35 bis 0,37 mm dicken Laminaten wird das Haftvermögen der Kupferfolie, der Measling-Test, die Lötbadbeständigkeit und die interlaminare Haftung bestimmt. Dabei ergibt sich folgendes.

Umsetzungsprodukt Nr.	1	2	3
Meßwerte:			
Haftvermögen der Cu-Folie bei RT (N/mm)	1,7	1,6	1,7
Measling-Test (LT26)	+	+	+
Interlaminare Haftung (N/mm)	1,20	1,13	1,15
Lötbadbeständigkeit bei 260°C/60 s	+	+	+

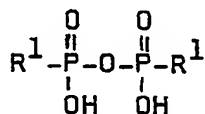
## Patentansprüche

1. Epoxidharzmischungen zur Herstellung von Prepregs und Verbundwerkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Komponenten enthalten:
- ein phosphormodifiziertes Epoxidharz mit einem Epoxidwert von 0,02 bis 1 mol/100 g, aufgebaut aus Struktureinheiten, die sich ableiten
    - (A) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und
    - (B) von wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Pyrophosphonsäuren und Phosphonsäurehalbester, und
  - ein aromatisches Polyamin folgender Struktur als Härter:

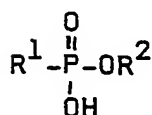


wobei an jeder der drei aromatischen Partialstrukturen jeweils einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  H und der andere Alkyl bedeutet.

2. Epoxidharzmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorgehalt des phosphormodifizierten Epoxidharzes 0,5 bis 13 Masse-% beträgt, vorzugsweise 1 bis 8 Masse-%.
3. Epoxidharzmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein phosphorfrees aromatisches und/oder heterocyclisches Epoxidharz enthalten, gegebenenfalls in Abmischung mit einem cycloaliphatischen Epoxidharz.
4. Epoxidharzmischungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 80 Masse-% des phosphormodifizierten Epoxidharzes durch phosphorfrees Epoxidharz ersetzt sind.
5. Epoxidharzmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen Epoxid-Funktion und Aminwasserstoff-Funktion 1 : 0,5 bis 1 : 1,1 beträgt, vorzugsweise 1 : 0,7 bis 1 : 0,9.
6. Epoxidharzmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Härter im Gemisch mit weiteren aromatischen und/oder heterocyclischen Polyaminen vorliegt.
7. Epoxidharzmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Beschleuniger enthalten.
8. Epoxidharzmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorgehalt 0,5 bis 6 Masse-% beträgt, vorzugsweise 1 bis 4 Masse-%, jeweils bezogen auf die Harzmischung.
9. Prepregs und Verbundwerkstoffe auf der Basis von anorganischen oder organischen Verstärkungsmaterialien in Form von Fasern, Vliesen oder Geweben bzw. von Flächenstoffen, hergestellt aus Epoxidharzmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Leiterplatten aus Prepregs, hergestellt aus Glasfasergewebe und Epoxidharzmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
11. Phosphormodifiziertes Epoxidharz mit einem Epoxidwert von 0 bis 1 mol/100 g, aufgebaut aus Struktureinheiten, die sich ableiten
  - (A) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und
  - (B) von Pyrophosphonsäuren und/oder Phosphonsäurehalbestern.
12. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidwert 0,02 bis 1 mol/100 g beträgt.
13. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Struktureinheiten (B) ableiten von Pyrophosphonsäuren der Struktur



bzw. von Phosphonsäurehalbestern der Struktur



wobei folgendes gilt:

$R^1$  = Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl, vorzugsweise Phenyl, oder

# DE 43 08 184 A1

Aralkyl;

$R^2$  = Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen und insbesondere mit 1 oder 2 C-Atomen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**